

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-145962

(P2002-145962A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C 0 8 F 222/40		C 0 8 F 222/40	2 H 0 2 5
232/00		232/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 45/00		C 0 8 L 45/00	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 27 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-349459(P2000-349459)

(22)出願日 平成12年11月16日(2000.11.16)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

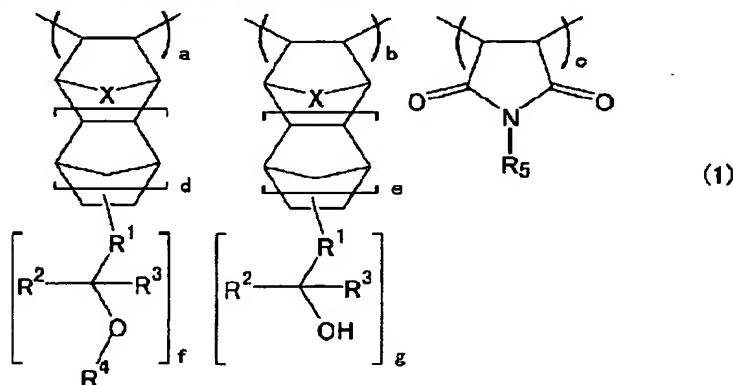
(54)【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

【解決手段】 下記一般式(1)で示される繰り返し単\*

\*位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は単結合又はアルキレン基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、アルキル基、又はフッ素化されたアルキル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の両方又はどちらか一方に1個以上のフッ素原子を含む。R<sup>4</sup>は酸不安定基である。R<sup>5</sup>は水素原子、又はアルキル基であり、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、

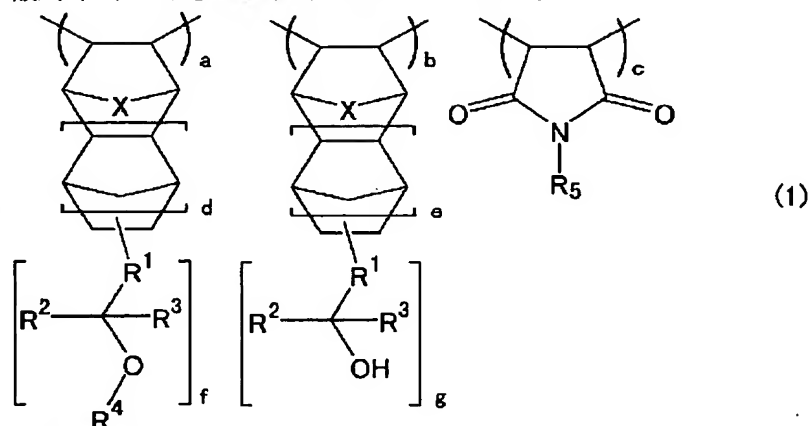
エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。)

【効果】 本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、180nm以下、特に160nm以下の波長における感度、解像性及びプラズマエッチング耐性に優れている。

2

\* 位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化1】



方法に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18μmルールのデバイスの量産も可能となっている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

【0003】KrFエキシマレーザー用レジスト材料

は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13 $\mu$ m以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができなかった。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。更に0.10 $\mu$ m以下の微細化が期待できるF<sub>2</sub>(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル基を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ポリビニルフェノールにおいては160nm付近の透過率が若干向上するが、実用的レベルにはほど遠く、カルボニル、炭素炭素間の2重結合を低

【請求項４】 更に、塩基性化合物を含有する請求項３記載のレジスト材料。

【請求項5】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】 更に、溶解向上剤を含有する請求項3、4又は5記載のレジスト材料

【請求項7】 (1) 請求項2乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100nm以上180nm以下又は1nm以上30nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

[ 0 0 0 1 ]

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこの高分子化合物を含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成

減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した。しかしながら、環構造や炭素炭素間の2重結合は、ドライエッチング耐性の向上に大きく寄与しており、ベンゼン環を排除して、エッチング耐性を向上するために脂環構造を導入したArF用のポリマーはカルボン酸で溶解性を出しているために、透明性の確保が難しい。

【0004】透明性確保のため、フッ素化アルコールも検討されている。透明性が最も高いアルカリ性溶解基として、フッ素化アルコールが挙げられる。フッ素化アルコールを持つシクロオレフィン系レジストのパターン形成例は[http://ce055.cm.utexas.edu/research/157/157\\_et ch.htm](http://ce055.cm.utexas.edu/research/157/157_et ch.htm), Proc. SPIE, 3999 37 (2000), Polym. Mater. Sci. Eng. 1997, 77, 449-450にて報告されている。フッ素化アルコールはカルボニル結合を持たず、更に、フッ素置換されているため透過率が高い。

【0005】VUV領域の透明性向上のため、フッ素の導入が効果的であるが、フッ素は非常に疎水性が高い特性を持っている。フッ素の導入によって現像液のはじきと浸透性の低下が問題になっている。ArF用のレジストで用いられた現像液の親和性向上ユニットである、無水物、ラクトン環、カルボン酸などはVUV領域に吸収がある。アルカリに対して親和性があり、密着性の特性も兼ね揃えているのがフッ素化アルコールであるが十分ではない。

【0006】ドライエッチング耐性は、従来エッチングの選択比で議論されることが殆どであった。例えば

(J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol 5 No. 3 (1992) p439, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. and Technol. Vol. 130, No. 1 January (1983) p143, SPIE Vol. 2724 p365 (1996)) など多くの論文において、単層レジストのドライエッチング選択を数々のパラメータで表すことが試みられた。例えば大西パラメータ、リングパラメータなどがその代表例である。しかしながら、最近ドライエッチング後、レジスト表面に微細なラフネスが発生し、基板加工してレジスト除去後にレジストのラフネスが転写されるという問題が生じている問題点が指摘された(SPIE Vol. 3678 p1209 (1999))。

【0007】更に、波長の短波長化において問題となるのは透明性、エッチング耐性の低下だけでなく、ポジ型レジストの場合、露光量を上げていったときに露光部が溶解しなくなるネガ化現象が起きることであるという指摘がある。ネガ化した部分はアルカリ現像液だけでなくアセトンなどの有機溶媒にも不溶となるので、分子間同

士が架橋してゲル化が起きていると考えられる。架橋の原因の一つとして、ラジカルの発生が考えられる。短波長化により、露光エネルギーが増大し、F<sub>2</sub> (157nm) 露光においては、C-C結合やC-H結合までもが励起されるだけのエネルギーが照射され、励起によってラジカルが発生し、分子同士が結合する可能性がある。ArF露光用に用いられる脂環式構造を持つポリマー、例えば、ポリノルボルネンなどでは、特に顕著なネガ化現象が観察された。脂環基は橋頭部に多くのC-H結合を持つため、架橋が進行しやすい構造と考えられる。架橋を防止するために、αメチルスチレン又はこの誘導体が効果的であることはよく知られている。しかしながら、αメチルスチレンによってネガ化を緩和することはできても、完全に防止することはできなかった。VUV領域においては酸素の吸収が大きいので、窒素やArなどの不活性ガスによってバージされ、1ppm以下の濃度まで酸素濃度を落とした状態で露光される。酸素は有効なラジカルトラップ剤であるので、発生したラジカルの寿命が長く、架橋が進行しやすくなっていると考えられる。レジストポリマーの種類では、特にポリヒドロキシスチレン系をベースポリマーとしたレジストにおいて、顕著なネガ化現象が観察された。それに比べて、アクリレートベースとしたレジストにおいてはネガ化現象が殆ど見られないこともわかった。更にノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合ポリマーをベースとしたレジストにおいてもネガ化が起きにくいことも判明した。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、180nm以下、特にF<sub>2</sub> (157nm)、Kr<sub>2</sub> (146nm)、KrAr (134nm)、Ar<sub>2</sub> (126) nmなどの真空紫外光における透明性及びネガ化防止効果と、ドライエッチング耐性、アルカリ親和性、密着性に優れたレジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含む化学増幅レジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)で示される繰返し単位を含む高分子化合物をレジスト用ベースポリマーとして用いることによって、透明性とネガ化防止性、エッチング耐性、高コントラスト性を確保したレジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】透明性を向上させる手段として、フッ素で置換されたポリマーを用いることが効果的であることが近年わかってきた。本発明者らは、ArFレジストとして用いられているアクリルポリマーの透明性を向上することを検討し、主鎖がフッ素置換されたアクリル誘導体を用いることを先に提案(特願平11-356220

10

20

30

40

50

号、特願2000-37396号)したが、エッチング後にレジスト表面に微細なラフネスが発生することがわかった。

【0011】本発明者らが種々検討した結果、エッチング後のラフネスが発生するのは、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_{10}$ などのフロン系ガスを用いて $SiO_2$ をドライエッチングするときには発生し、更に $RF$ パワーを大きくして高選択のエッチング、即ち酸化膜が早くエッチングされる高スループットを狙った条件でラフネスが増大することを見出した。更に $ArF$ 単層レジストに用いられるポリマーの種類でラフネスが大きく異なることが分かり、アクリル系のポリマーにおいては非常に大きなラフネスが発生した。それに比べて、ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合ポリマー、ノルボルネンのホモポリマー系などのシクロオレフィン系ではラフネスが小さくなった。特にノルボルネンホモポリマーにおいては、 $KrF$ 用のポリヒドロキシシステレンに比べても小さい値を得ることがわかった。アダマンタンをペンダントしたアクリルポリマーは、エッチングのスピード即ち選択比において良好な値を示し、シクロオレフィン系ポリマーに比べても何ら遜色なかったが、酸化膜とレジストのエッチング速度比が3以上の高選択エッチングにおいて、エッチング後の表面を $AFM$ で測定した表面粗さ $Rms$ がアクリル系で15nm以上、シクロオレフィン系で3nm以下という結果となった。エッチングの選択比が必ずしもエッチング後のラフネスと一致しないことがわかった。

【0012】本発明の高分子化合物の繰返し単位であるシクロオレフィン側鎖のフッ素化アルコールは、フェノールの水酸基と同程度のアルカリ溶解性を持ち、基板との密着性も持っている。カルボン酸も基板の密着性が良好で、アルカリ溶解性や、現像液の濡れ性が良好な官能基であるが、フッ素化アルコールよりも酸性度が高いため、僅かなカルボン酸量の違いによって特性が大きく変わり、特性のコントロールが大変難しかった。しかし＊

\* ながら、フッ素化アルコールは酸性度がカルボン酸よりも低く、フェノールと同程度であるため、コントロールしやすい官能基である。更に、フッ素化アルコールは、ポリマーを重合後に置換基を導入することが可能で、フェノールと同じ酸不安定基導入の合成方法を用いることもできる。

【0013】F<sub>2</sub>露光におけるF<sub>2</sub>レーザー照射によるレジストからのアウトガス発生も問題となっている。F<sub>2</sub>レーザー照射後のポリマー膜のFT-IR測定の結果、

10 ノルボルネン/無水マレイン酸ポリマーは、露光量の増大に従って無水物に起因するピークの減少が見られ、無水マレイン酸が開裂している現象が見られた。それに対して、ノルボルネン/メチルマレイミドポリマーはFT-IRに何ら変化が見られなかった。F<sub>2</sub>エキシマレーザー照射によるレジストからのアウトガスがレンズ表面に吸着し、レンズの透過率が低下するといわれている。KrF、ArFにおいてもアウトガスが問題になったが、F<sub>2</sub>のアウトガス問題は非常に深刻である。レーザー照射によって分解が生じている無水マレイン酸は分解

20 物がアウトガスとなって投影レンズ表面に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

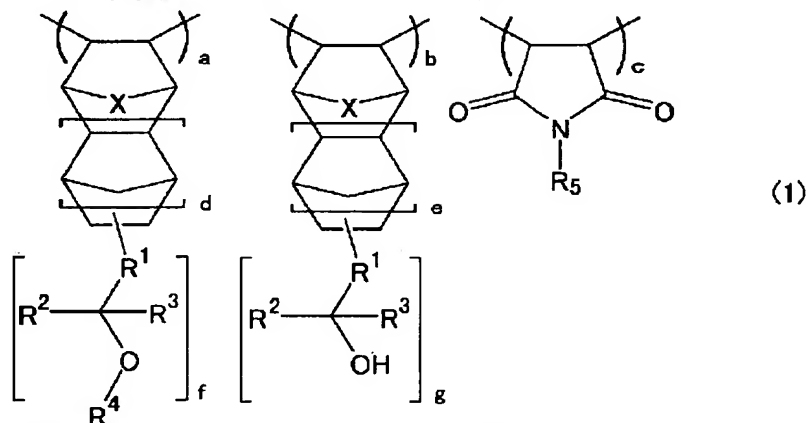
【0014】本発明のポリマーは、シクロオレフィン側鎖にフッ素化アルコールを持ち、その一部分が酸不安定基によって置換されており、残りのフッ素化アルコールによって密着性とアルカリ親和性特性を出している。マレイミドと共重合させることによって、基板との密着性とアルカリ親和性特性を更に上げる効果を有する。

【0015】によって、透過率、エッチング耐性、アルカリ親和性、密着性、アウトガスの前記問題に対して本発明のポリマー及びレジスト材料は有望な材料である。

【0016】従って、本発明は、下記高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式（1）で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>は単結合又は炭素数1～4のアルキレン基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキ

ル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ の両方又はどちらか一方に1個以上のフッ素原子を含む。 $R^1$ は酸不安定基であり、 $0 < a/(a+b+c) \leq 0.6$ 、 $0 \leq b/(a+b+c)$

$<0.4, 0.2 \leq c / (a+b+c) \leq 0.7$ である。 $d$ と $e$ は0又は1、 $f$ と $g$ は1又は2である。 $R^1$ は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 $X$ はメチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。）

請求項2：請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項3：

(A) 請求項1記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、  
(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

請求項4：更に、塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

請求項5：更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

\* 請求項6：更に、溶解向上剤を含有する請求項3、4又は5記載のレジスト材料

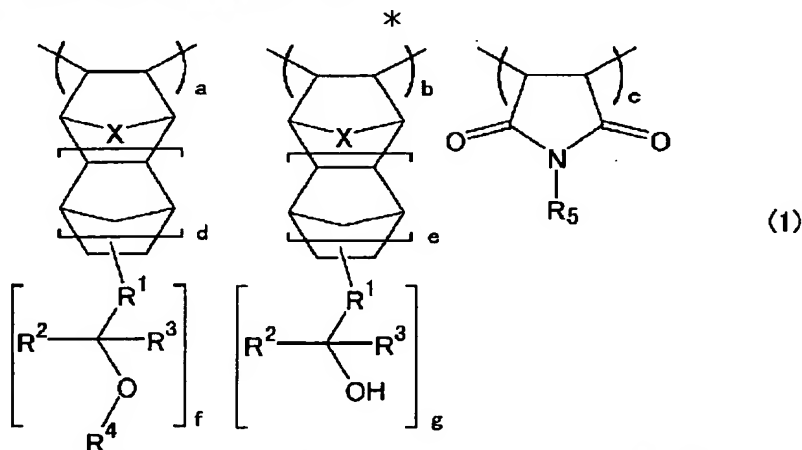
請求項7：

(1) 請求項2乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長100nm以上180nm以下又は1nm以上30nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0017】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含有する。

【0018】

【化3】



【0019】ここで、 $R^1$ は単結合又はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基、又はこれらアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換された炭素数1~4のフッ素化されたアルキル基であり、例えばジフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基などであるが、 $R^2$ と $R^3$ の両方又はいずれか一方に1個以上のフッ素原子を含む。 $R^4$ は酸不安定基であり、その具体例は後述する。

【0020】 $R^5$ は水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 $R^6$ 、 $R^7$ は水素原子、フッ素原子又はトリ

フルオロメチル基であり、 $X$ はメチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。

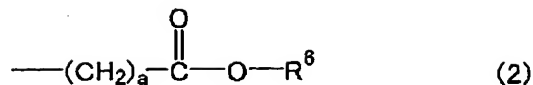
【0021】また、上記式(1)において、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は、 $0 < a / (a+b+c) < 0.6$ 、好ましくは $0.2 \leq a / (a+b+c) \leq 0.5$ 、 $0 \leq b / (a+b+c) < 0.4$ 、好ましくは $0 \leq b / (a+b+c) \leq 0.3$ 、 $0.2 \leq c / (a+b+c) \leq 0.7$ 、好ましくは $0.3 \leq c / (a+b+c) \leq 0.5$ である。

【0022】 $R^4$ で示される酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(2)、(3)で示される基、下記式(4)で示される炭素数4~40の三級アルキル基、炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

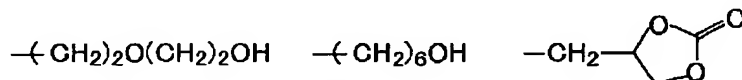
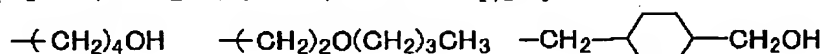
【0023】

【化4】

9



【0024】式(2)において、 $\text{R}^6$ は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基



【0027】 $\text{R}^7$ と $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^7$ と $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^8$ と $\text{R}^9$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0028】上記式(2)の酸不安定基としては、具体的には*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-

10

\*ル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソ-5-イル基等が挙げられる。 $a$ は0~6の整数である。

【0025】式(3)において、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 $\text{R}^9$ は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0026】

【化5】

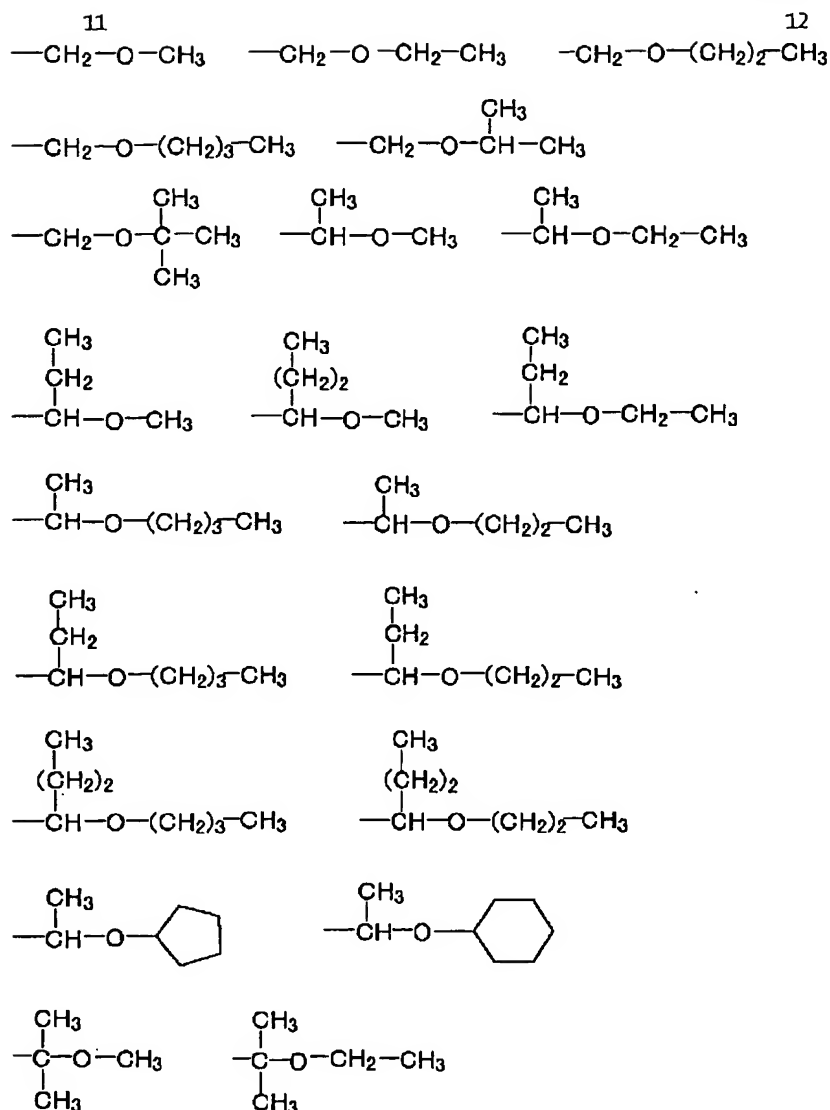
2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0029】上記式(3)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0030】

【化6】

40



【0031】上記式(3)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(3)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0032】次に、式(4)において $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、

$R^{10}$ と $R^{12}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

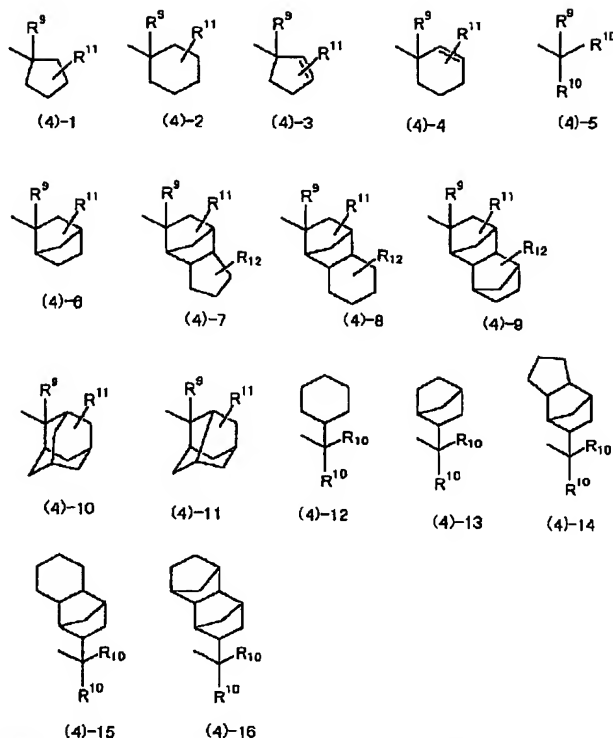
【0033】式(4)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0034】

【化7】

13

14



【0035】ここで、 $R^9$ は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 $R^{10}$ は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 $R^{11}$ は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR$  ( $R$ はアルキル基、以下同じ)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ として含有又は介在することができ

【0036】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ としては、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアアルキル基、アルコキシアアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアアルキル基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよ

\*い。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を例示できる。

【0037】また、 $R^4$ の酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられる。

【0038】炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソアルキル基、又は下記式で示される基等が挙げられる。

【0039】

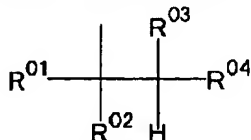
【化8】



【0040】また、 $R^4$ の酸不安定基としては、下記一般式(5)で示されるフッ素原子を含む酸不安定基であ

【0041】

【化9】



(5)

(式中、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^{04}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状

15

のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^{04}$ の少なくとも一つはフッ素原子を含む。)

【0042】ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、デシル基、ドデシル基等が例示でき、特に炭素数1~12、とりわけ1~10のものが好ましい。フッ素化されたアルキル基として \*10

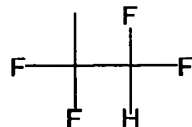
16

\*は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置換した基、例えばトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロピル基などが挙げられる。

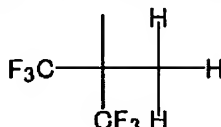
【0043】上記式(5)の酸不安定基として、具体的には下記式(5)-1~(5)-7で示されるものが挙げられる。

【0044】

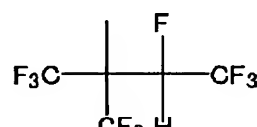
【化10】



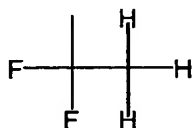
(5)-1



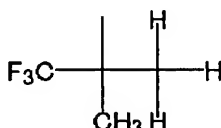
(5)-2



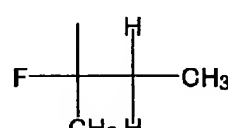
(5)-3



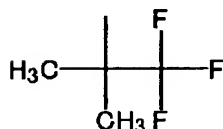
(5)-4



(5)-5



(5)-6



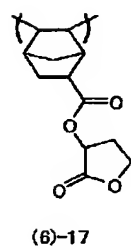
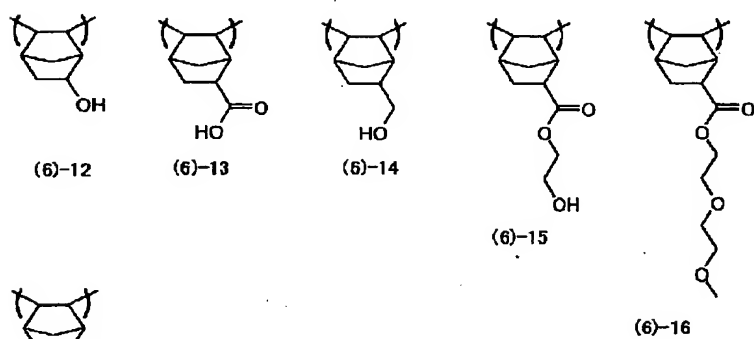
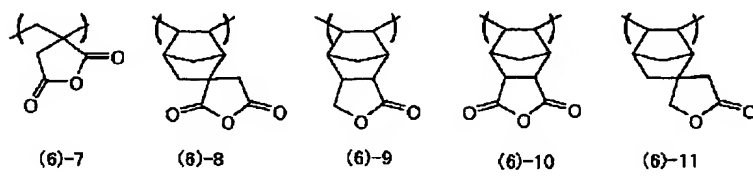
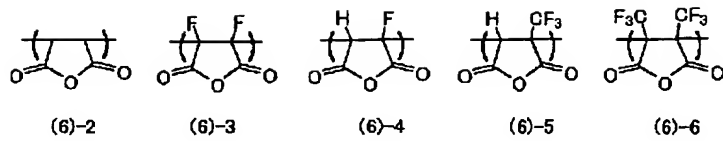
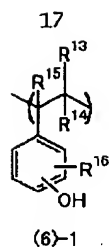
(5)-7

【0045】本発明フッ素アルコール含有シクロオレフィン/マレイミド共重合ポリマーは、シクロオレフィンモノマー側鎖に酸脱離性置換基を含有するが、密着性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を含んでもよい。密着性向上のためのモノマーとは、フェノール、酸無水

物、エステル(ラクトン)、カーボネート、アルコール、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記式(6)-1~(6)-51のようなものが挙げられる。

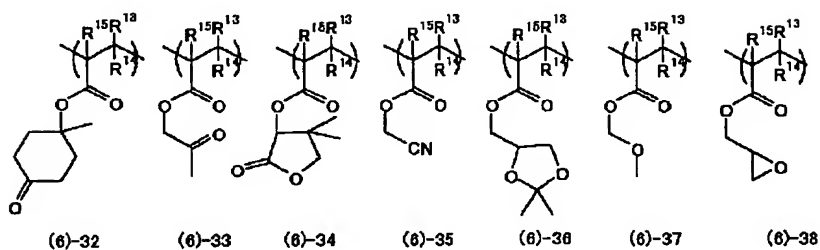
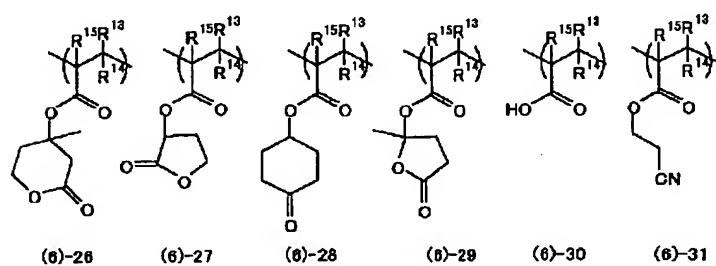
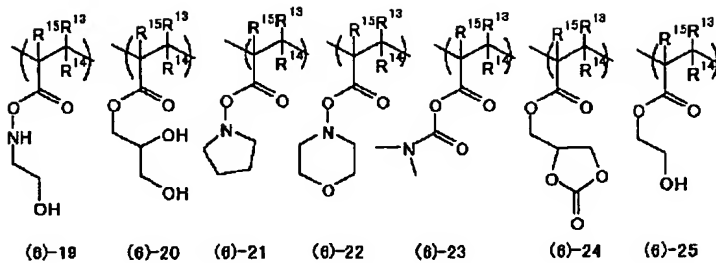
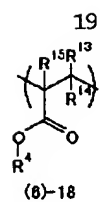
【0046】

【化11】



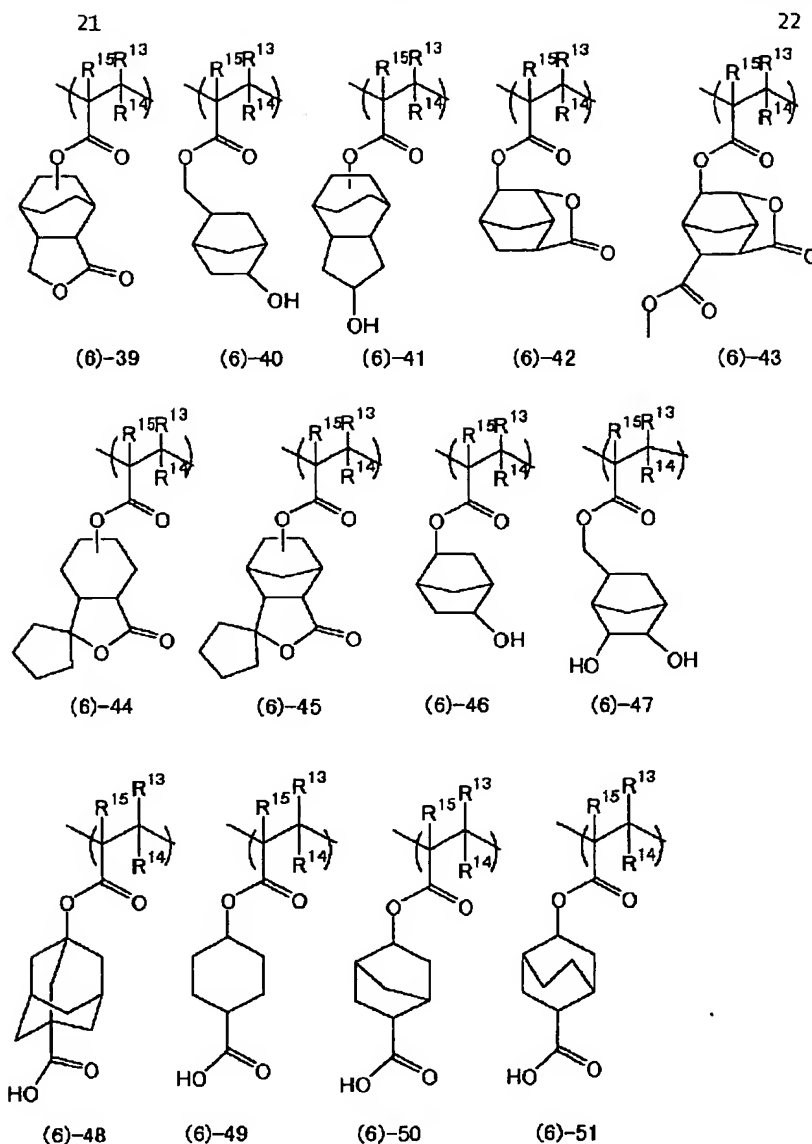
[0047]

[化12]



【0048】

30 【化13】



【0049】式中 $R'$ は前述の通りの酸不安定基、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。

【0050】ここで、上記密着性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位等、式(1)以外の単位の含有割合は、0～30モル%、特に0～20モル%とすることができ、式(1)の単位は70～100モル%、特に80～100モル%とすることが好ましい。

【0051】また、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は2,000～200,000、特に3,000～100,000とすることが好ましい。

【0052】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記単位を与える重合性モノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(あるいは

触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0053】本発明のレジスト材料は特に化学増幅型として有効に用いられ、とりわけ化学増幅ポジ型として用いることが好ましい。

【0054】この場合、本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A)上記高分子化合物(ベース樹脂)、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有する。この場合、更に(D)塩基性化合物、(E)溶解阻止剤、(F)溶解向上剤を配合してもよい。

【0055】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0056】また、フッ素系ポリマーの溶解性を上げるためにフッ素を含む溶媒を用いることもできる。このようなフッ素置換された溶媒を例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、2',4'-ジフルオロプロピオフェノン、2,4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘブタフルオロブチレート、エチルヘブタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネー

ト、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロビルベート、S-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサノン、2,2,3,3,4,4,4-ヘブタフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,2,2,3,3-ヘブタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタジオン、1,1,1,3,5,5,5-ヘブタフルオロペンタン-2,4-ジオン、3,3,4,4,5,5,5-ヘブタフルオロ-2-ペンタノール、3,3,4,4,5,5,5-ヘブタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2,3,3,3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1,1,1,2,2,6,6-オクタフルオロ-2,4-ヘキサジオン、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2,5-ジメチル-3,6-ジオキサニオン)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3,6-ジオキサノン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロノナン-1,2-ジオール、1H,1H,9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H,1H-パーフルオロオクタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5,8,11,14-テトラメチル-3,6,9,12,15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2,5,8-トリメチル-3,6,9-トリオキサデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロウンデカン-1,2-ジオール、トルフルオロブタノール、1,1,1-トリフルオロ-5-メチル-2,4-ヘキサジオン、1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノール、3,3,3-トリフルオロ-1-プロパノール、1,1,1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1,2-ジメチルシクロヘキサノン)、パーフルオロ(1,3-ジメチルシクロヘキサノン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブ

チル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオンなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

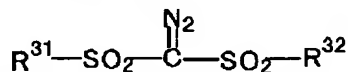
【0057】なお、有機溶剤の使用量は、全ベース樹脂100部（重量部、以下同じ）に対して100～5, 000部、特に200～3, 000部が用いられる。

【0058】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(7)のオニウム塩、式(8)のジアゾメタン誘導体、式(9)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0059】 $(R^{30})_n M^+ K^-$  (7)

(但し、 $R^{30}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、 $M^+$ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $K^-$ は非求核性対向イオンを表し、 $n$ は2又は3である。)

【0060】 $R^{30}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル



(但し、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

【0062】 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル

※ル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0061】

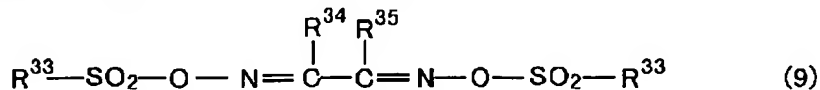
【化14】

(8)

※基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0063】

【化15】



(9)

(但し、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0064】 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、ア

ラルキル基としては、 $R^{33}$ 、 $R^{32}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0065】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオ

ロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o- (p-トルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (p-トルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o- (p-トルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o- (p-トルエンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o- (p-トルエンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-

(n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o- (n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o- (n-ブタンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o- (n-ブタンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o- (メタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (トリフルオロメタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (tert-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (パーフルオロオクタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (シクロヘキサンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (ベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (p-フルオロベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (キシレンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o- (カンファースルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イルートリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタ

ン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-o-（p-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-o-（n-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0066】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部に対して0.2~15部、特に0.5~8部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0067】本発明のレジスト材料には、更に塩基性化合物、溶解阻止剤、溶解向上剤を添加することができる。

【0068】塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる（特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載）。

【0069】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0070】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミル

アミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0071】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル

-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピベリジン誘導体、ピベラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

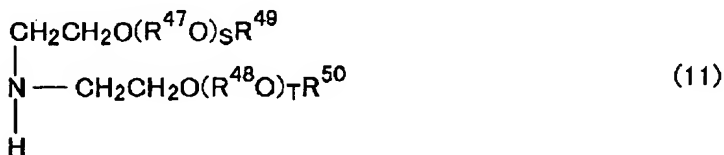
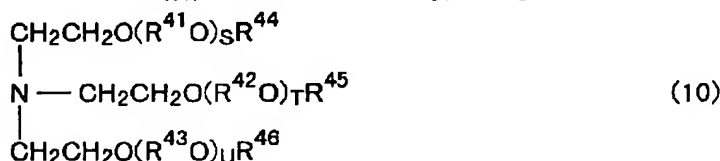
【0072】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシア\*

\*ラニン等)等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピベラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピベラジン、ピベリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピベリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0073】更に、下記一般式(10)及び(11)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0074】

【化16】



(式中、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>、R<sup>49</sup>、R<sup>50</sup>は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、R<sup>41</sup>とR<sup>42</sup>、R<sup>42</sup>とR<sup>43</sup>、R<sup>41</sup>とR<sup>43</sup>、R<sup>41</sup>とR<sup>47</sup>、R<sup>42</sup>とR<sup>48</sup>、R<sup>43</sup>とR<sup>48</sup>、R<sup>44</sup>とR<sup>45</sup>、R<sup>45</sup>とR<sup>46</sup>、R<sup>44</sup>とR<sup>46</sup>、R<sup>44</sup>とR<sup>47</sup>、R<sup>45</sup>とR<sup>48</sup>、R<sup>46</sup>とR<sup>49</sup>、R<sup>46</sup>とR<sup>50</sup>、R<sup>47</sup>とR<sup>49</sup>、R<sup>48</sup>とR<sup>50</sup>はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>は水素原子を含まない。)

【0075】ここで、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>の

アルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0076】また、R<sup>4\*</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>4''</sup>、R<sup>4'''</sup>、R<sup>4''''</sup>のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0077】更に、R<sup>4\*</sup>とR<sup>4'</sup>、R<sup>4''</sup>とR<sup>4'''</sup>、R<sup>4''''</sup>とR<sup>4'''''</sup>、R<sup>4\*</sup>とR<sup>4''</sup>とR<sup>4'''</sup>、R<sup>4''</sup>とR<sup>4'''</sup>とR<sup>4''''</sup>が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0078】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0079】上記式(10)、(11)の化合物として具体的には、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシプロポキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル〕アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル〕

アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0080】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0081】溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。

【0082】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、ビスフェノールA、ビスフェノールH、ビスフェノールS、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、R<sup>4\*</sup>と同様のものが挙げられる。

【0083】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-*tert*-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4'-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸*tert*-ブチル、4,4'-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸*tert*-ブチル、4,4'-ビス(4'-*tert*-ブトキシフェニル)吉草酸*tert*-ブチル、4,4'-ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸*tert*-ブチル、4,4'-ビス(4'-*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸*tert*-ブチル、4,4'-ビス(4'-(1'-'-エ

トキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、  
4,4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン等が挙げられる。

【0084】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0085】本発明で利用できる溶解向上剤はフッ素を含むベースポリマーの有する疎水性を改善する目的で使用される。即ち、VUVエキシマレーザの照射によってベースポリマーが水溶化又はアルカリ可溶化したとしても光照射されない部分の疎水性が高すぎる場合は現像液の濡れ性が低く、効率のよい現像工程が取り得ないことがある。そこで、あらかじめ水溶性化合物を添加することが高解像度を確保するために有効な手段となる。本発明に利用できる溶解向上剤としては公知の水溶性化合物、水溶性樹脂、アルカリ可溶性化合物、アルカリ可溶性樹脂などであれば特に制限なく使用できる。この際、VUV波長における透明性を高めるため、フッ素化された化合物であってもよい。即ち、アルキレングリコール又はそのオリゴマーや重合体、カルボン酸含有化合物や高酸価の樹脂、ヒドロキシ基含有化合物や高ヒドロキシ価の樹脂などが好適であるが、その他としてアミン、アミド、シラノール、イミド、スルホン酸など水溶性置換基を含有した化合物又は樹脂も使用できる。溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0086】本発明のレジスト材料には、ベース樹脂として本発明の組成物以外にポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、あるいはポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体から選択される1種あるいは2種以上の高分子重合体をブレンドすることが可能である。

【0087】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0088】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0089】本発明のパターン形成方法においては、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.01~0.5μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間ブリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にカざす。本発明においては波長180nm以下の遠紫外線、エキシマレーザを好ましくは0.5~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャーバーク(PEB)す

る。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬 (dip) 法、パドル (puddle) 法、スプレー (spray) 法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも193nmのArFより短波長の157nmのF<sub>2</sub>、146nmのKr<sub>2</sub>、134nmのKrAr、126nmのAr<sub>2</sub>などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

#### 【0090】

【発明の効果】本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、180nm以下、特に160nm以下の波長における感度、解像性及びプラズマエッチング耐性に優れている。従って、これらの特性より、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザーの露光波長でのレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成方法として好適である。

#### 【0091】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0092】【合成例1】5- {2- (tert-ブトキシカルボニルオキシ) -2, 2-ビストリフルオロメチル} エチル-2-ノルボルネン (モノマー1) の合成  
200mLのオートクレーブにジシクロペンタジエン (13.2g) と1, 1-ビストリフルオロメチル-3-ブテン-1-オール (43.8g) を仕込み、180℃で2時間攪拌した。反応混合物を減圧蒸留し、19.6gの5- (2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル) エチル-2-ノルボルネン (モノマー2) を得た (沸点84-88℃/3.33kPa)。

【0093】得られたモノマー2をビリジン170gに溶解させ、その中にTHF25gに溶かした二炭酸ジtert-ブチル16.4gを滴下し、40℃で1時間攪拌した。反応系より溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、24.6gのモノマー1を得た (収率92%)。得られた化合物の同定はマスペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IRによって行った。

【0094】【合成例2】5- {2- (1'-エトキシエチル) -2, 2-ビストリフルオロメチル} エチル-2-ノルボルネン (モノマー3) の合成

合成例1と同様の手法で合成したモノマー2の20gを注意深く脱水した後、無水THF80gに溶解させた。メタンスルホン酸0.28gを添加後、系中にエチルビ

ニルエーテル5.5gを滴下し、その後室温で1時間攪拌した。アンモニア水を添加して反応を終了させた後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、22.5gのモノマー3の化合物を得た (収率89%)。得られた化合物の同定はマスペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IRによって行った。

【0095】【合成例3】5- {2- (tert-ブトキシカルボニルオキシ) -2-トリフルオロメチル} エチル-2-ノルボルネン (モノマー4) の合成  
200mLのオートクレーブにジシクロペンタジエン (15.2g) と1-トリフルオロメチル-3-ブテン-1-オール (37.2g) を仕込み、180℃で2時間攪拌した。反応混合物を減圧蒸留し、18.9gの5- (2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル) エチル-2-ノルボルネン (モノマー5) を得た (沸点97-99℃/3.33kPa)。

【0096】得られたモノマー5をビリジン170gに溶解させ、その中にTHF25gに溶かした二炭酸ジtert-ブチル13.2gを滴下し、40℃で1時間攪拌した。反応系より溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、19.8gのモノマー4を得た (収率92%)。得られた化合物の同定はマスペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IRによって行った。

【0097】【合成例4】5- {2- (1'-エトキシエチル) -2-トリフルオロメチル} エチル-2-ノルボルネン (モノマー6) の合成

合成例3と同様の手法で合成したモノマー5の20gを注意深く脱水した後、無水THF80gに溶解させた。メタンスルホン酸0.22gを添加後、系中にエチルビニルエーテル4.4gを滴下し、その後室温で1時間攪拌した。アンモニア水を添加して反応を終了させた後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、18.0gのモノマー6の化合物を得た (収率89%)。得られた化合物の同定はマスペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IRによって行った。

【0098】【合成例5】モノマー1/モノマー2/N-メチルmaleimide (30/20/50) の共重合 (ポリマー1)

300mLのフラスコにモノマー1を10.1g、モノマー2を4.9g、N-メチルmaleimideを5.0g仕込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリルを0.89g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール5Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色

重合体12.8gを得た。

【0099】得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

モノマー1：モノマー2：N-メチルマレイミド=3  
1：19：50

重量平均分子量(Mw)=8,700

分子量分布(Mw/Mn)=1.63

【0100】[合成例6]モノマー3/モノマー2/N-メチルマレイミド(40/10/50)の共重合(ポリマー2)

300mLのフラスコにモノマー3を12.5g、モノマー2を2.5g、N-メチルマレイミドを5.0g仕込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリルを0.90g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール5Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体13.1gを得た。

【0101】得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

モノマー3：モノマー2：N-メチルマレイミド=4  
1：9：50

重量平均分子量(Mw)=8,400

分子量分布(Mw/Mn)=1.65

【0102】[合成例7]モノマー4/モノマー5/N-メチルマレイミド(30/20/50)の共重合(ポリマー3)

300mLのフラスコにモノマー4を9.8g、モノマー5を4.5g、N-メチルマレイミドを5.7g仕込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純薬製V-65を1.0g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール5Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体12.2gを得た。

【0103】得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

モノマー4：モノマー5：N-メチルマレイミド=3  
0：19：51

重量平均分子量(Mw)=8,300

分子量分布(Mw/Mn)=1.58

【0104】[合成例8]モノマー6/モノマー5/N-メチルマレイミド(40/10/50)の共重合(ポリマー4)

300mLのフラスコにモノマー6を12.0g、モノマー5を2.3g、N-メチルマレイミドを5.7g仕込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純薬製V-65を1.0g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール5Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体12.6gを得た。

【0105】得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

モノマー6：モノマー5：N-メチルマレイミド=3  
9：10：51

重量平均分子量(Mw)=8,100

分子量分布(Mw/Mn)=1.66

【0106】[合成例9]モノマー3/N-メチルマレイミド(50/50)の共重合(ポリマー5)

300mLのフラスコにモノマー3を14.2g、N-メチルマレイミドを5.7g仕込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリルを1.0g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール5Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体12.6gを得た。

【0107】得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

モノマー3：N-メチルマレイミド=50：50

重量平均分子量(Mw)=9,500

分子量分布(Mw/Mn)=1.98

【0108】[合成例10]モノマー2/N-メチルマレイミド(50/50)の共重合後酸不安定基修飾

300mLのフラスコにモノマー2を17.8g、N-メチルマレイミドを5.7g仕込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリルを1.0g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピ

41

ルアルコール5 Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体12.6 gを得た。

【0109】得られた白色重合体を無水THF80 gに溶解させた。メタンスルホン酸0.28 gを添加後、系中にエチルビニルエーテル6.5 gを滴下し、その後室温で1時間攪拌した。アンモニア水を添加して反応を終了させた後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となり、合成例6のポリマー2とほぼ同じ組成になった。

#### 共重合組成比

モノマー2：N-メチルマレイミド=50：50

1-エトキシエチル置換率80%

重量平均分子量(Mw)=9,300

分子量分布(Mw/Mn)=1.85

【0110】[比較合成例1] ビシクロ[2.2.1]

ヘプト-5-エン-2-カルボン酸(tertブチル)

/N-メチルマレイミド(50/50)の共重合(ポリマー6)

42

300 mLのフラスコにビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸(tertブチル)を10 g、N-メチルマレイミドを5.7 g仕込み、溶媒としてジオキサンを5 g投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純薬製V-65を1.0 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール5 Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体10.2 gを得た。得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

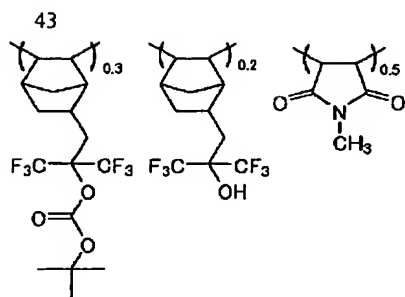
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸(tertブチル)：N-メチルマレイミド=50：50

重量平均分子量(Mw)=7,300

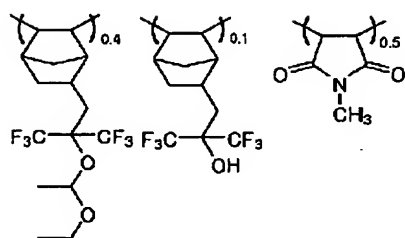
分子量分布(Mw/Mn)=1.85

【0111】

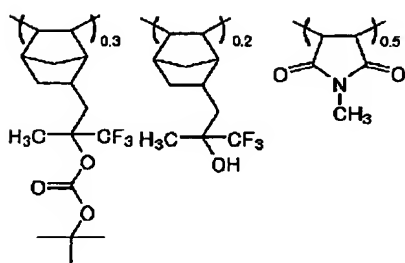
【化17】



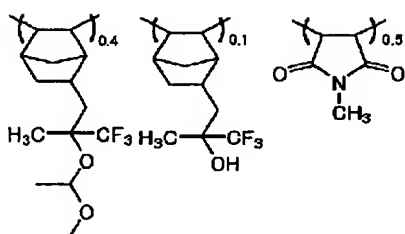
ポリマー 1 合成例 5



ポリマー 2 合成例 6



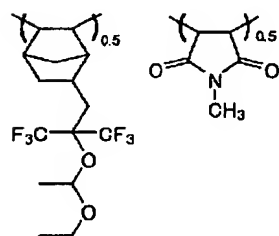
ポリマー 3 合成例 7



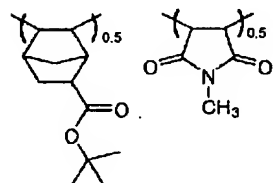
ポリマー 4 合成例 8

【0112】

\* \* 【化18】



ポリマー 5 合成例 9



ポリマー 6 比較合成例 1

【0113】次に、上記ポリマーを下記のようにして評価した。

ポリマー透過率測定：上記合成例で得られたポリマー 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 10 g に十分に溶解させ、0.2 μm 50

のフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。

【0114】上記ポリマー溶液を Mg F<sub>2</sub> 基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて 100 °C で 90 秒間ベークし、厚さ 200 nm のポリマー層を Mg F<sub>2</sub> 基板上に作成した。真空紫外光度計 (日本分光製、V

UV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。＊ 【表1】

	透過率 248nm(%)	透過率 193nm(%)	透過率 157nm(%)
ポリマー1	87	65	43
ポリマー2	88	68	48
ポリマー3	87	70	38
ポリマー4	86	68	43
ポリマー5	86	69	39
ポリマー6 (比較例)	85	26	15

【0116】また、上記ポリマー溶液をSi基板にスピンコートし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークして膜厚300nmのポリマー膜を作成した。ポリマー膜を作成したウェハーを、下記の方法で評価した。

ドライエッチング耐性 (CHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>系ガスでのエッチング試験)

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差、エッチング後の表面の凹凸をAFMで測定した。20 【表2】

結果を表2に示す。エッチング条件は下記に示す通りで※

※ある。

チャンバー圧力	40.0Pa
RFパワー	1300W
ギャップ	9mm
CHF <sub>3</sub> ガス流量	30ml/min
CF <sub>4</sub> ガス流量	30ml/min
Arガス流量	100ml/min
時間	60sec

【0117】

	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/min)	エッチング後の表面ラフネス Rms(nm)
ポリマー1	92	6.3
ポリマー2	93	4.6
ポリマー3	91	3.5
ポリマー4	92	4.5
ポリマー5	96	4.6
ポリマー6 (比較例)	88	4.2

【0118】以下、上記ポリマーをベース樹脂として用いた化学増幅ポジ型レジスト材料の評価例を示す。

【実施例、比較例】

レジスト感度特性：ポリマー1～5、比較例として重量平均分子量(Mw)=7,300、分子量分布(Mw/Mn)=1.85のポリマー6、酸発生剤(PAG1, 2)、塩基性化合物、添加剤を表2に示す組成で、フッ素系界面活性剤FC-430(住友スリーエム(株)製)を100ppm含有したプロピエングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に十分に溶解させ、0.1μmのPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。

【0119】得られたレジスト液を、ヘキサメチルジシ

ラザン(HMDS)のペーパーブライムを90℃で60秒間行ったシリコンウェハー上に塗布して、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。

【0120】F<sub>2</sub>エキシマレーザー露光装置、VUVES(リソテックジャパン社製)にてオープンフレームで露光して、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜特性を求め、膜厚が0になるときの露光量(Eth)と傾き(γ値)を求めた。結果を表3に示す。

【0121】

【表3】

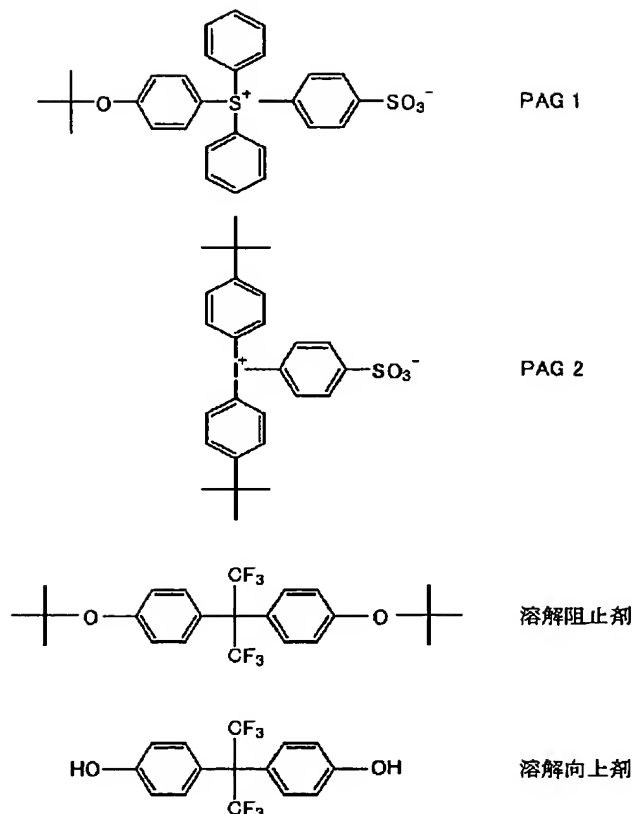
ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶媒 (重量部)	添加剤 (重量部)	感度 (mJ/ cm <sup>2</sup> )	γ 値
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	-	30	16
ポリマー 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	-	20	11
ポリマー 3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	-	24	13
ポリマー 4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	-	28	15
ポリマー 5 (100)	PAG1 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	-	29	15
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.1)	PGMEA (2100)	-	27	17
ポリマー 1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	-	16	15
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	溶解 阻止剤 (20)	28	18
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	溶解 向上剤 (10)	28	18
ポリマー 6 (100)	PAG1 (2)	トリブチルミン (0.1)	PGMEA (2100)	-	70	3

【0122】表1～3の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F<sub>2</sub>エキシマレーザーにおいて高感度で高コントラスト（高γ）を満たし、エッチング後の膜厚差が小さく、更にエッチング後の表面ラフ

ネスが小さいことより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。

【0123】

【化19】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年11月13日(2001. 11. 13)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】R<sup>1</sup>は水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでもよい。Xはメチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】式(4)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-

エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができ、また(4)-1~(4)-16を挙げることができる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】本発明フッ素アルコール含有シクロオレフィン/マレイミド共重合ポリマーは、シクロオレフィンモノマー側鎖に酸脱離性置換基を含有するが、密着性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を含んでもよい。密着性向上のためのモノマーとは、フェノール、酸無水物、エステル(ラクトン)、カーボネート、アルコール、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記式(6)-1~(6)-51のようなものが挙げられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
(72)発明者 畠山 潤	新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内	(72)発明者 宮澤 覚	埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者 渡辺 淳	新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内	(72)発明者 堤 憲太郎	埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者 原田 裕次	新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内	(72)発明者 前田 一彦	東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内
(72)発明者 河合 義夫	新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内	F ターム (参考)	2H025 AA09 AB16 AC04 AD03 BE00 BE07 BE10 BF11 BG00 CB45 CC20 FA17
(72)発明者 笹子 勝	大阪府高槻市幸町1番1号	4J002 BH021 BK001 EB007 EB066 EB116 EC036 ED026 ED036 EE036 EH036 EH046 EJ038 EJ056 EN029 EN139 EQ017 ER007 EV237 EV247 EV297 FD207 FD208 FD310 GP03 4J100 AR09Q AR09R AR11Q AR11R AR36P BA02R BA03Q BA15R BA22R BB18Q BB18R BC03R BC04R BC08R BC09R BC12R BC22R BC23R BC53R CA04 CA05 JA38	
(72)発明者 遠藤 政孝	大阪府高槻市幸町1番1号		
(72)発明者 岸村 眞治	大阪府高槻市幸町1番1号		
(72)発明者 大谷 充孝	埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内		